

008370654

WPI Acc No: 1990-257655/ 199034

Hot melt adhesive compsn. - based on polyethylene-polyvinyl acetate copolymer, wax and polyhydric alcohol ester of disproportionated resin contg. acrylic acid tackifier

Patent Assignee: HARIMA KASEI KOGYO KK (HARM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2180979	A	19900713	JP 88333366	A	19881230	199034 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 2554928	B2	19961120	JP 88333366	A	19881230	199651
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 88333366 A 19881230

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2554928	B2	6	C09J-123/08	Previous Publ.	patent JP 2180979
------------	----	---	-------------	----------------	-------------------

Abstract (Basic): JP 2180979 A

Compsn. of hot-melt adhesive contains copolymer of ethylene and vinyl acetate (A), wax (B) and polyhydric alcohol ester of disproportionated rosin in which acrylic acid is partially added, as tackifier (C). Prodn. of the compsn. comprises (1) adding acrylic acid to rosin, (2) disproportionating it, (3) esterifying it with polyhydric alcohol and (4) mixing obtd. rosin resin with copolymer of ethylene and vinyl acetate and wax.

Rosin of tackifier resin, e.g. gum rosin, wood rosin or tall oil rosin, pref. refined. 2.3-45 mol.% pref. 4.25 mol.% acrylic acid is added in rosin. Polyhydric alcohol to esterify rosin is at least trivalent alcohol, pref. glycerine or pentaerythritol.

USE/ADVANTAGE - The compsn. of hot-melt adhesive is used in bookbinding, packaging or wood working. It is high in heat stability, adhesive strength and colour tone. (7pp Dwg.No.0/0)45

⑫ 公開特許公報(A) 平2-180979

⑤ Int.Cl.⁵C 09 J 123/08
191/06
193/04

識別記号

J C J

J A K

庁内整理番号

7107-4 J

6770-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ホットメルト接着剤組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-333366

⑰ 出 願 昭63(1988)12月30日

⑱ 発 明 者 池 田 則 仁 兵庫県姫路市高尾町98番地
⑱ 発 明 者 真 田 安 祥 兵庫県加古川市野口町長砂1127番地の8
⑱ 発 明 者 河 野 政 直 兵庫県加古川市新神野4丁目10番2号
⑲ 出 願 人 播磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
⑳ 代 理 人 弁理士 竹安 英雄

明 細 書

1. 発明の名称

ホットメルト接着剤組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 エチレン-酢酸ビニル共重合体、ワックス及び粘着付与樹脂を主成分とするホットメルト接着剤組成物において、前記粘着付与樹脂が、部分的にアクリル酸を付加した不均斉化ロジンの多価アルコールエステルであることを特徴とする、ホットメルト接着剤組成物

2 請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物において、粘着付与樹脂の原料となるロジンが、精製されたものであることを特徴とする、ホットメルト接着剤組成物

3 請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤組成物において、粘着付与樹脂における原料ロジンに対するアクリル酸の付加率が2.3~4.5モル%であり、当該粘着付与樹脂の軟化点が100~140℃であることを特徴とする、ホットメルト接着剤組成物

4 ロジンに対し、アクリル酸の付加反応、不均斉化反応及び、多価アルコールとのエステル化反応を行い、得られたロジン系樹脂を、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びワックスと混合することを特徴とする、ホットメルト接着剤組成物の製造方法

3. 発明の詳細な説明
~~考案の詳細な説明~~

産業上の利用分野

本発明はホットメルト接着剤組成物に関するものであって、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体とワックスとロジン系粘着付与樹脂とよりなるホットメルト接着剤組成物における、粘着付与樹脂の改良に関するものである。

ホットメルト接着剤は、常温では固体状であって、加熱することにより溶融して液状をなし、これを各種基材に塗布して接合する。そして冷却することにより再度固化して接着力を発現するものである。

而してこのホットメルト接着剤は、固形分が100%であって揮発成分を含まないので、固化時

の収縮がなく、また揮発性の溶剤等を含まないの
で火災の恐れがなく、さらに単に冷却するだけで
固化するのでセットタイムが短く、取扱いが容易
であるなどの多くの利点を有しており、製本、包
装、木工等の各種の分野において幅広く利用され
ている。

従来の技術

従来この種のホットメルト接着剤組成物として
は、ベースポリマーとしてのエチレン-酢酸ビニ
ル共重合体(EVA)と、粘度調節剤としてのワ
ックスと、粘着付与剤としてのロジン系樹脂とを
混合したものが使用されている。

粘着付与剤としては、ロジン系樹脂の外、テル
ペン系樹脂や各種の石油樹脂等も使用されること
があるが、耐寒性や接着力等の点において優れて
おり、且つ安価なロジン系樹脂が広く使用されて
いる。

しかしながらこのロジン系樹脂を粘着付与剤と
して使用した場合、加熱安定性が必ずしも良好で
あるとは言えなかった。ロジン系樹脂の不均斉化

や水素添加により安定性を増したり、酸化防止剤
を添加するなどの解決方法も知られてはいるが、
充分なものではなかった。

さらにこのロジン系粘着付与樹脂を改良したも
のとして、特開昭60-28476号公報に記載
されたホットメルト接着剤組成物が知られている。
このホットメルト接着剤組成物は、粘着付与樹脂
として、部分フマル化及び/又は部分マレイン
化した不均斉化ロジンエステルを使用するもので
ある。而してここに示されたホットメルト接着剤
組成物においては、200℃に加熱して熔融した
状態において、24時間以上皮張りや着色、濁り
が生じることがなく、加熱安定性に優れていると
されている。

発明が解決しようとする問題点

前記公報にも記載されているように、加熱安定
性はホットメルト接着剤組成物における極めて重
要な特性の一つである。そしてホットメルト接着
剤組成物が24時間安定性を保持するということ
は、一つの効果と認められる。しかしながら、ホ

ットメルト接着剤組成物の苛酷な使用状態を勘案
するとき、この程度の加熱安定性では、まだ充分
とは言えない。

大量のホットメルト接着剤組成物を熔融状態に
おき、これに各種基材をディッピングしたり、ド
ラムアプリーケーターで塗布するような場合であ
れば、ホットメルト接着剤組成物を24時間すなわ
ち1日以内に消費し尽さねばならない。しかしな
がら前述のような処理においては、1日のホット
メルト接着剤組成物の消費量が蓄積量に満たない
場合も少なくなく、24時間の安定性では到底充分
とは言えない。

またノズルアプリーケーターなどを使用する場合
にあつては、ホットメルト接着剤組成物が細いノ
ズルを通過するものであるから、極く微小の凝縮
物があつてもノズルが詰まり、作業に支障を来た
すのであつて、さらに高度の加熱安定性が要求さ
れる。

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであつ
て、極めて高度の加熱安定性を有し、100時間

を越えても皮張りや濁りを生じることのない、極
めて安定なホットメルト接着剤組成物及び、それ
を製造する方法を提供することを目的とするもの
である。

問題点を解決する手段

而して本発明のホットメルト接着剤組成物は、
エチレン-酢酸ビニル共重合体、ワックス及び粘
着付与樹脂を主成分とするホットメルト接着剤組
成物において、前記粘着付与樹脂が、部分的にア
クリル酸を付加した不均斉化ロジンの多価アルコ
ールエステルであることを、その特徴とするもの
である。

また、このホットメルト接着剤組成物において
は、粘着付与樹脂の原料となるロジンが、精製さ
れたものであることが好ましい。

さらにこのホットメルト接着剤組成物において
は、粘着付与樹脂における原料ロジンに対するア
クリル酸の付加率が2.3~4.5モル%であり、
当該粘着付与樹脂の軟化点が100~140℃で
あるのが好ましい。

また本発明によるホットメルト接着剤組成物の製造方法は、ロジンに対し、アクリル酸の付加反応、不均斉化反応及び、多価アルコールとのエステル化反応を行い、得られたロジン系樹脂を、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びワックスと混合することを特徴とするものである。

本発明におけるEVA及びワックスは、ホットメルト接着剤組成物用のベースポリマー及び粘度調節剤として市販されているものから、適宜選択して使用することができる。

また粘着付与樹脂は、アクリル酸の多価アルコールエステルを部分的に付加した不均斉化ロジンであることを要する。

またこの粘着付与樹脂は、ロジンにアクリル酸を付加し、次いでこれを不均斉化し、然る後に多価アルコールとエステル化反応を行うことにより得ることができる。

この粘着付与樹脂の原料ロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン又はトール油ロジンを使用することができる。

不均斉化の反応は、ロジン中の共役ジエン酸が0.5%以下になるまで行うのが好ましい。不均斉化反応が不十分であると、加熱安定性が充分でない。

本発明におけるロジンをエステル化する対象となる多価アルコールとしては、得られるロジン系樹脂の分子量、軟化点等を考慮し、三価以上のアルコールであることが好ましい。具体的例としては、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられるが、特にグリセリン又はペンタエリスリトールが好ましい。

エステル化反応は、通常のロジンのエステル化反応と同様に行うことができる。すなわちロジンとアルコールとを混合して加熱溶融下脱水しながら反応させることができ、また溶剤に溶融して適当な触媒の存在下、脱水しながら反応させることもできる。ロジンとアルコールとの比率は、ロジンのアクリル酸付加物中のカルボン酸1当量に対し、アルコール中の水酸基を約1当量とするのが

そしてその原料ロジンにアクリル酸を部分付加するのであるが、その付加率は原料ロジンに対して2.3~45モル%が適当である。さらに好ましくは4~25程度が好ましい。アクリル酸の付加率が低いと、高軟化点の樹脂が得難く接着力が不十分となり、付加率が高過ぎると得られた粘着付与樹脂のEVAへの相溶性に劣る。

原料ロジンへのアクリル酸の付加反応は、公知の方法で行うことができる。例えば原料ロジンを加熱溶融し、これにアクリル酸を添加することにより、ディールズアルダー型付加反応により行うことができる。

ロジンの不均斉化反応は、これも公知の方法により行う。例えば原料ロジンにアクリル酸の付加反応を行った後、加熱溶融下に不均斉化触媒を添加することにより行うことができる。不均斉化触媒としては、パラジウムカーボン、ニッケル、白金などの貴金属、ヨウ素、ヨウ化鉄などのヨウ素化合物、二酸化硫黄、硫化鉄等の硫黄化合物などが挙げられる。

適当である。

本発明のホットメルト接着剤組成物の製造方法における、粘着付与樹脂の製造反応順序は特に限定されない。要するに原料ロジンに対し、アクリル酸を付加する反応と、当該アクリル酸付加物に対する不均斉化反応と、多価アルコールとのエステル化反応との三反応を行うことにより製造するのであって、アクリル酸の付加反応は不均斉化反応より先に行う必要があるが、エステル化反応を行う時期は限定されない。

本発明におけるEVAとワックスと粘着付与樹脂との混合割合は、特に限定されない。ホットメルト接着剤の用途や使用目的に応じて、従来の通常のホットメルト接着剤における三者の混合割合とは、同じ割合でよく、任意に決定することができる。

実施例

以下本発明の実施例に基いて説明する。

ロジン系樹脂の調整

実施例1

攪拌機、冷却管付き水抜き管、温度計及び窒素注入管を備えた四つ口フラスコにゴムロジン100重量部を仕込み、窒素雰囲気下180℃に加熱し、攪拌溶解した。次いでアクリル酸1重量部（対ロジン4.6モル%）を同温度下で滴下した後200℃に昇温し、還流しながらアクリル酸付加反応を行った。

さらにパラジウムカーボン（5% Pd-C）0.07重量部を添加し、260℃に昇温して、共役ジエン酸が0.5%以下になるまで不均斉化反応を行った。

その後溶解濾過を行い、触媒を除去した後、生成物100重量部とペンタエリスリトール11.1重量部とを前記反応装置に仕込み、窒素気流下に280℃で15時間エステル化を行い、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は110℃、酸価は15.8、ガードナー色調は7であった。

実施例2

ゴムロジンに対するアクリル酸の添加量を3.

ガードナー色調は6であった。

実施例5

温度計及び空冷管を付した2ℓ容量の蒸溜フラスコに、ゴムロジン1200gを仕込み、窒素雰囲気下180℃まで昇温して、原料ゴムロジンを完全に溶解し、然る後120℃まで冷却した。次いで系を3mmHgまで減圧し、フラスコ内を280℃にまで昇温して減圧蒸溜し、1130g（収率94.2%）の蒸溜精製ロジンを得た。蒸溜残渣は3.8%、ロスは2.0%であった。

得られた精製ロジンの軟化点は76℃、酸価は170であった。

前記実施例1の操作において、ゴムロジンに代えて上記精製ロジンを使用し、アクリル酸の添加量を3重量部（対ロジン13.7モル%）とし、ペンタエリスリトールの添加量を12.3重量部とし、その他は実施例1と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は118℃、酸価は15.

5重量部（対ロジン16.1モル%）とし、ペンタエリスリトールの添加量を12.3重量%とし、その他は実施例1と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は118℃、酸価は15.8、ガードナー色調は7.5であった。

実施例3

ゴムロジンに対するアクリル酸の添加量を4.9重量部（対ロジン22.6モル%）とし、ペンタエリスリトールの添加量を13.0重量%とし、その他は実施例1と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は125℃、酸価は15.6、ガードナー色調は7.5であった。

実施例4

実施例3におけるペンタエリスリトールに代えて、グリセリン11.8重量部を添加し、その他は実施例3と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は110℃、酸価は8.0、

8、ガードナー色調は6であった。

実施例6

精製ロジンに対するアクリル酸の添加量を4.9重量部（対ロジン22.6モル%）とし、ペンタエリスリトールの添加量を11.8重量%とし、その他は実施例5と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は126℃、酸価は15.5、ガードナー色調は6であった。

実施例7

多価アルコールとしてペンタエリスリトールに代えてグリセリンを使用した他は実施例6と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は112℃、酸価は7.0、ガードナー色調は5.5であった。

比較例1

実施例1において述べたと同様の反応装置にゴムロジン100重量部を仕込み、窒素雰囲気下180℃に加熱して攪拌溶解した。次いで無水マレイン酸3.0重量部（対ロジン10.1

モル%)を添加し、220℃にまで昇温してマレイン化反応を行った。

さらにパラジウムカーボン(5%Pd-C)0.07重量部を添加し、280℃に昇温して、共役ジエン酸が0.5%以下になるまで不均斉化反応を行った。

その後溶融濾過を行って触媒を除去した後、生成物100重量部とペンタエリスリトール11.9重量部とを前記反応装置に仕込み、窒素気流下に280℃で15時間エステル化を行い、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は110℃、酸価は15.8、ガードナー色調は7であった。

比較例2

比較例1における無水マレイン酸に代えてフマル酸を2.5重量部(対ロジン8.5モル%)添加し、ペンタエリスリトールの添加量を11.7重量%とし、その他は実施例1と同様に操作して、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は118℃、酸価は15.

3と同様に操作してロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は105℃、酸価は15.

4、ガードナー色調は9であった。

比較例5

実施例1において述べたと同様の反応装置にガムロジン100重量部を仕込み、窒素雰囲気下180℃に加熱して攪拌溶融した。次いでアクリル酸3.5重量部(対ロジン16.1モル%)を同温度下で滴下し、200℃にまで昇温し、還流しながらアクリル酸の付加反応を行った。

次いで生成物に対して不均斉化反応を行うことなく、生成物100重量部とペンタエリスリトール12.5重量部とを前記反応装置に仕込み、窒素気流下に280℃で15時間エステル化を行い、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は113℃、酸価は16.0、ガードナー色調は8であった。

比較例6

実施例1と同様の反応装置に25%重合ロジ

ン、ガードナー色調は7であった。

比較例3

実施例1において述べたと同様の反応装置にガムロジン100重量部を仕込み、窒素雰囲気下180℃に加熱して攪拌溶融した。

次いで、アクリル酸などの付加反応を行うことなく、パラジウムカーボン(5%Pd-C)0.07重量部を添加し、280℃に昇温して、共役ジエン酸が0.5%以下になるまで不均斉化反応を行った。

その後溶融濾過を行って触媒を除去した後、当該不均斉化ロジン100重量部とグリセリン9.5重量部とを前記反応装置に仕込み、窒素気流下に280℃で15時間エステル化を行い、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は98℃、酸価は7.5、ガードナー色調は8であった。

比較例4

比較例3の操作におけるグリセリンに代えてペンタエリスリトールを使用した他は、比較例

ン(理化ハーキュレス株式会社製ポリペールレジン)100重量部を仕込み、窒素雰囲気下180℃に加熱して攪拌溶融した。次いでペンタエリスリトール9.9重量部を添加し、窒素気流下に280℃で15時間エステル化を行い、ロジン系樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は120℃、酸価は15.5、ガードナー色調は7.5であった。

ホットメルト接着剤組成物の調製

各実施例及び比較例で得られたロジン系樹脂を粘着付与樹脂として、下記の配合でホットメルト接着剤組成物を調製した。

EVA(三井デュボンポリケミカル株式会社製商品名エバフレックス1220、酢酸ビニル含有率28%、MI250)

粘着付与樹脂 40重量部
パラフィンワックス(日本精錬株式会社製、融点156°F)

試験方法

上記各実施例及び比較例により得られた各ロジン系樹脂を使用したホットメルト接着剤組成物について、次の性能試験を行った。

相溶性

180℃にて試料組成物を混合する際の濁りの程度を、目視にて観察した。

○：透明に相溶する。

△：若干劣る

加熱安定性

試料組成物50gを100ccのビーカーに採り、160℃の循環熱風乾燥器中に100時間放置し、皮張り及び濁りの程度を目視にて観察した。

皮張り ◎：皮張り全くなし

○：皮張り殆どなし

×：表面に皮張りあり

××：全面に厚い皮張りあり

濁り ◎：透明で濁りなし

△：若干の濁りあり

×：白濁して透明性なし

接着力

各成分を180℃で充分に混合した組成物を、樺の木の一枚板(25mm×150mm)の25mm×13mmの範囲に塗布し、他の同じ板を貼り合わせて試験片とした。

上記試験片をストログラフ試験機に装着し、毎分5mmの速度で引張って、剪断接着強度を測定した。

試験結果

以上の各試験の結果を、表に示す。

表

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
原料ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン	ロジン
種 類	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
使用量(対ロジン重量%)	4.6	16.1	22.6	22.6	13.7	22.6	22.6	10.1	8.5	—	—	16.1	—
不均化反応	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
多価アルコール													
種 類	ペンタ*	ペンタ*	ペンタ*	グリセリン	ペンタ*	ペンタ*	グリセリン	ペンタ*	ペンタ*	グリセリン	ペンタ*	ペンタ*	ペンタ*
使用量(対ロジン重量%)	11.2	12.3	13.0	11.8	12.3	11.8	11.8	11.9	11.7	9.5	10.5	12.5	9.9
樹脂組成													
軟化点(℃)	110	118	125	110	118	126	112	120	118	98	105	113	120
酸 価	15.8	16.2	15.6	8.0	15.8	15.5	7.0	16.1	15.8	7.5	15.4	16.0	15.5
ガードナー色調	7	7.5	7.5	6	6	6	5.5	7.5	7	8	9	8	7.5
試験結果													
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○～△	○	○	○	○	○
熱安定性													
濁り(50hr)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	×	×
〃(100hr)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	×	×
皮張り(50hr)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	×	×
〃(100hr)	○	○	○	○	◎	◎	◎	×	×	○	○	×	×
接着力(kg/25mm×13mm)	120	125	133	112	127	130	118	130	128	96	112	113	140

*ペンタ=ペンタエリスリトール

発明の効果

本発明によれば、試験の結果からも明らかなように、ホットメルト接着剤組成物の加熱安定性に極めて優れており、加熱溶融状態において100時間経過した後においても、濁り、皮張り共に極めて良好である。

原料ロジンとして生のガムロジンを使用したものは、100時間経過後において僅かながら皮張りが見られるが、精製ロジンを使用することにより、それも全く見られない。

前述の公報に記載されたホットメルト接着剤組成物は、比較例1、2に示されるように、50時間ではまだ辛うじて使用可能であるが、100時間経過後には皮張り、濁り共に悪い状態であって、使用し難い状態であった。

またアクリル酸を付加しないものは、比較例3、4に示されるように加熱安定性においては優れているが、融点が低く、接着力に劣り、また色調も悪い。

またロジンの不均斉化をしていないものについ

ては、比較例5に示されるように加熱安定性が極めて劣悪である。

従って本願発明のホットメルト接着剤組成物における粘着付与樹脂においては、ロジンに対し、アクリル酸の付加、不均斉化及び多価アルコールとのエステル化の三つの要件が不可欠であることが理解できる。

出願人 播磨化成工業株式会社
代理人 弁理士 竹 安 英 雄

